

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



**Kateřina Sýkorová**

Použití geochemických archívů pro studium historické depozice Hg

Use of geochemical archives for the investigation of historical Hg deposition

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha, 2012

**Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 27.5.2012

Podpis

## **Poděkování**

Děkuji mým rodičům za ochotu a trpělivost, a to nejen během psaní této bakalářské práce.

Největší dík ale samozřejmě patří doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D, který mě prací na této bakalářské práci provázel a trpělivě ji opravoval a vedl k cíli.

## OBSAH

1. ÚVOD.....	1
2. GEOCHEMICKÝ CYKLUS RTUTI.....	2
<b>2.1 Zdroje rtuti .....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Primární přírodní zdroje Hg .....	4
2.1.2 Sekundární přírodní a smíšené zdroje Hg .....	4
2.1.3 Primární antropogenní zdroje Hg .....	5
2.1.4 Sekundární antropogenní zdroje Hg .....	5
<b>2.2 Modely geochemického cyklu rtuti .....</b>	<b>6</b>
3. RAŠELINA JAKO GEOCHEMICKÝ ARCHIV DEPOZICE/AKUMULACE RTUTI.....	10
<b>3.1 Metody odběru, zpracování a analýzy vzorků rašeliny .....</b>	<b>11</b>
<b>3.2 Datování rašelinných jader .....</b>	<b>12</b>
<b>3.3 Depozice/akumulace rtuti.....</b>	<b>13</b>
3.3.1 Výpočet depozice/akumulace Hg .....	14
3.3.2 Vliv dekompozice a humifikace na výpočet akumulace Hg.....	14
3.3.3 Vliv vegetace a dalších faktorů na záchyt Hg .....	15
3.3.4 Hodnoty akumulace/depozice Hg .....	16
3.3.5 Historická vs. antropogenní akumulace/depozice Hg .....	17
4. DALŠÍ GEOCHEMICKÉ ARCHIVY .....	19
<b>4.1 Jezerní sedimenty .....</b>	<b>19</b>
<b>4.2 Ledovcová jádra .....</b>	<b>20</b>
<b>4.3 Dřevní letokruhy.....</b>	<b>21</b>
5. PROBLEMATIKA NESROVNALOSTÍ MEZI ARCHIVY A POROVNÁNÍ ARCHIVŮ S RECENTNÍM MONITORINGEM EMISÍ A DEPOZICE RTUTI.....	23
<b>5.1 Nesrovnalosti mezi archivy depozice rtuti .....</b>	<b>23</b>
<b>5.2 Porovnání s monitoringem emisí a depozice rtuti .....</b>	<b>25</b>
6. ZÁVĚR .....	30
7. POUŽITÁ LITERATURA .....	31

## 1. ÚVOD

Činnosti člověka ovlivňují toky rtuti (Hg) do atmosféry a tím mění její přirozený biogeochemický cyklus. Jejich vlivem je do ovzduší emitováno přibližně dvojnásobně vyšší množství rtuti než je přirozené (Nriagu 1989).

Znečišťování prostředí začalo podle Nriagu (1996) domestikací ohně, zvyšovalo se vlivem rozvoje civilizace a historii lidstva významně doprovází od začátku těžby a zpracování rud. Rtuť byla známa ve starověkém Řecku, Římě, Číně nebo Indii a byla nalezena ve 3500 let starých egyptských hrobkách. Jeskynní malby a mayské ostatky jsou ale důkazem používání rumělky (HgS) jako pigmentové barvy už před 20 000 lety (Lew 2009). Již v dávné historii byly známé i toxické vlivy rtuti na lidský organismus.

Elementární rtuť ( $\text{Hg}^0$ ) setrvává v atmosféře až několik let, proto je přenášena na velké vzdálenosti a stává se polutantem v globálním měřítku. To lze usuzovat například z koncentrace rtuti v oblastech vzdálených od zdrojů emisí. Následná bioakumulace rtuti ve vodních ekosystémech může mít kvůli neurotoxickým účinkům rtuti zdravotní následky pro konzumenty ryb (Selin a kol. 2007).

Pro odhad depozice kovů z atmosféry se využívá tzv. geochemických archivů – rašelinných profilů, jezerních sedimentů, ledovcových jader nebo dřevních letokruhů. Řada výzkumů popisuje jejich koncentrace a akumulace na jednotlivých lokalitách a zabývá se faktory, které mohou jejich hodnoty ovlivňovat. Pomocí datování je možné přiřadit koncentrace těchto kovů přibližným časovým obdobím. Geochemické archivy tak umožňují přibližně kvantifikovat přírodní a antropogenní zdroje rtuti od počátků vlivu člověka na koloběh rtuti až do současnosti.

Tato bakalářská práce má za cíl shrnout možnosti využití geochemických archivů ve studiu znečištění životního prostředí rtutí.

## 2. GEOCHEMICKÝ CYKLUS RTUTI

V litosféře se rtuť nejčastěji vyskytuje ve formě sulfidů. Geologickými procesy a antropogenní činností dochází k pohybu rtuti mezi litosférou, atmosférou, hydrosférou a biosférou.

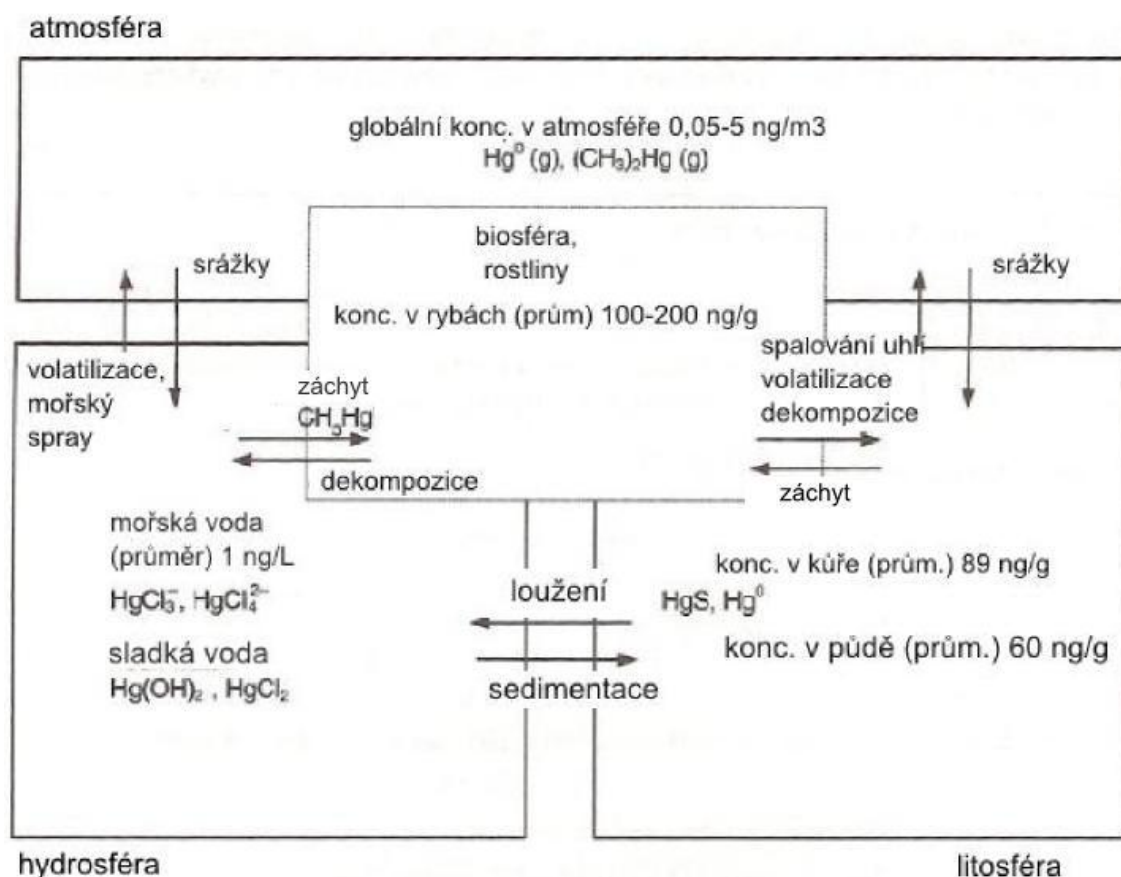
V atmosféře se Hg vyskytuje z více než 95% jako plynná elementární rtuť ( $\text{Hg}^0$ ), která pochází z přírodních i antropogenních zdrojů. Je málo rozpustná ve vodě a je relativně inertní a setrvává v atmosféře půl roku až jeden rok (Mason 2009). Zbývající část rtuti, pocházející z antropogenních zdrojů, se vyskytuje v pevné fázi v asociaci s poléťavým prachem ( $\text{Hg}_{(p)}$ ) a jako takzvaná reaktivní plynná rtuť (RGM - reactive gaseous mercury) ve formě sloučenin dvojmocné rtuti ( $\text{Hg}^{2+}$ ), především  $\text{HgCl}_2$ .  $\text{Hg}^{2+}$  je rozpustnější než  $\text{Hg}^0$  a setrvává v atmosféře pouze hodiny až dny, než je vymyta mokrou depozicí do půdy, sedimentů nebo oceánů. V těchto rezervoárech může být znovu redukována na  $\text{Hg}^0$  a reemitována zpět do atmosféry. Dříve se předpokládalo, že  $\text{Hg}^0$  je v atmosféře oxidována na  $\text{Hg}^{2+}$  ozonem, avšak podle posledních výzkumů je hlavním oxidantem spíše brom (Selin a kol. 2007).  $\text{Hg}_{(p)}$  je deponována především v blízkosti zdrojů jeho emisí.

Deponovaná rtuť, která není volatilizována, se přednostně váže na organickou hmotu – Hg z atmosférické depozice na nadzemní části rostlin, Hg z půdy do kořenů rostlin. Opadem listů se Hg koncentruje v půdě. Adsorbovaná rtuť je v půdě relativně stabilní, rtuť v půdním roztoku může ale být metylována nebo vymyta do povodí. Chemické vlastnosti půdy jsou určující pro tvorbu organických a anorganických sloučenin, které tvoří komplexy s anorganickými ionty, což do značné míry řídí i mobilitu Hg v půdě (UNEP 2002). Do vodního prostředí je Hg v regionálním měřítku deponována především jako  $\text{Hg}^{2+}$ . Část  $\text{Hg}^{2+}$  je přeměněna na metylrtuť. Metylace je základním procesem vazby dvojmocné rtuti na organickou hmotu, probíhá za anaerobních (méně často i aerobních) podmínek a je řízena mikrobiálně. V oceánech se navíc vyskytuje Hg navázaná na částice nebo jako dimethylrtuť.

Relativně novým poznatkem je, že v oblastech pólů dochází během tzv. AMDEs (Atmospheric Mercury Depletion Events) ke snížení koncentrace  $\text{Hg}^0$  v atmosféře. Zvýšení koncentrace oxidovaných forem rtuti vede během AMDEs k rychlé depozici v oblastech pólů. Významné množství rtuti je ale ze sněhu reemitováno zpět

do atmosféry (www.emep.int). Tyto procesy mají vliv na významné kolísání koncentrace rtuti v atmosféře v oblastech ovlivněných AMDEs.

Koncentrace rtuti v atmosféře nejsou mimo oblasti s lokálně zvýšeným znečištěním člověku nebezpečné. Podle VanLoona a Duffyho (2011) se koncentrace Hg v atmosféře pohybují mezi 0,05-5 ng/m<sup>3</sup> (viz Obr. 1), Mason (2009) udává 1-2,5 ng/m<sup>3</sup> Hg v oblastech vzdálených od zdrojů emisí a až 50 ng/m<sup>3</sup> Hg v oblastech s lokálním zdrojem znečištění.



Obr. 1. Cyklus rtuti (VanLoon a Duffy 2011).

## 2.1 Zdroje rtuti

Rtuť je přirozenou součástí zemské kůry a její koloběh primárně ovlivňují přirozené geologické procesy – zvětrávání a sopečná činnost. Dochází zároveň i k uvolňování ze sekundárních přírodních zdrojů rtuti – tedy k reemisi rtuti deponované na vegetaci, v půdách a ve vodním prostředí. Procesy reemise jsou závislé na klimatu, historické depozici a druhu vegetace.

### 2.1.1 Primární přírodní zdroje Hg

Průměrný obsah rtuti v zemské kůře je 89 ng/g (VanLoon a Duffy 2011), ale v oblastech podél rozhraní litosférických desek jsou koncentrace rtuti vyšší. Ve většině ložisek je rtuť obsažena ve formě sulfidu rtuťnatého, neboli rumělky ( $\text{HgS}$ ), s menšími obsahy elementární rtuti ve formě inkluzí v jiných minerálech. Rumělka je v běžných povrchových podmínkách velmi nerozpustná, ale při transportu dochází k uvolňování rtuti do atmosféry. Zvětrávání ložisek Hg je zdrojem pevných částic s obsahem  $\text{Hg}^{2+}$  a vypařování je zdrojem  $\text{Hg}^0$ . Tohoto procesu lze využít k vyhledávání ložisek rud a ropy i jako indikátoru tektonické aktivity v daném geologickém prostředí.

Vulkanismus je z hlediska objemu rtuti proměnlivým zdrojem – podle Pirroneho a kol. (2010) záleží například na tom, zda je sopka ve fázi odplyňování nebo erupce. Zdroj rtuti z vulkanismu je přímo těžko měřitelný, proto jsou uváděné hodnoty především odhady počítané z hmotnostního poměru  $\text{Hg}/\text{SO}_2$  v sopečných emisích. Pirrone a kol. (2010) uvádějí přibližné hodnoty tohoto poměru pro erupce  $10^{-4}$ , pro odplyňování  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  a pro plášťové chocholy  $10^{-6}$ - $10^{-7}$ . Vulkanismus je podle Roos-Barracough a kol. (2002) považován za hlavní přirozený zdroj rtuti do atmosféry, Nriagu a Pacyna (1988) jeho příspěvek odhadli na 40-50%, avšak podle nejnovějších poznatků Pirroneho a kol. (2010) je jeho podíl z přírodních zdrojů ročně asi jen 2%.

### 2.1.2 Sekundární přírodní a smíšené zdroje Hg

Sekundární zdroje jsou emitovány z akumulací, které vznikly depozicí atmosférické rtuti ze zdrojů přirozených i antropogenních.

Rtuť obsažená v mořských i jezerních sedimentech, kde se předpokládá její navázání na organickou hmotu, a rtuť z podmořských sopek se může uvolňovat do vodního prostředí. Dochází také k příjmu Hg povrchem vodních rezervoárů ve formě mokré atmosférické depozice rtuti ze zdrojů jak přírodních tak antropogenních. Významným sekundárním zdrojem rtuti je tedy reemise rtuti z povrchových vrstev oceánů do atmosféry.

Při přirozených lesních požárech dochází k evazi rtuti z vegetace a z organických půdních horizontů, které obsahují vyšší koncentraci rtuti než minerální horizonty (Navrátil a kol. 2009). I při spalování biomasy pro získávání energie dochází k evazi rtuti vázané na organickou hmotu a v rostlinách. Přestože je koncentrace rtuti v biomase



relativně nízká, při spalování velkých objemů dochází k úniku významného množství rtuti do ovzduší.

### 2.1.3 Primární antropogenní zdroje Hg

Hlavními primárními antropogenními zdroji jsou těžba a výroba kovů, produkce cementu, spalování fosilních paliv a chemický průmysl.

Těžba a zpracování rud jsou historicky velmi významným zdrojem emisí rtuti do životního prostředí (Nriagu 1996, Lew 2009). K úniku rtuti dochází již při její těžbě vlivem zvětrávání odkryté horniny (Fitzgerald a Lamborg 2005). Významnou složkou emisí rtuti je i použití jedné z nejstarších metod získávání kovů – amalgamace. Především ve formě neregulované domorodé těžby má za následek vysoké ztráty rtuti. V mnoha státech Jižní Ameriky je rtuť například používána k získávání zlata z aluviálních sedimentů amalgamací zahříváním amalgámu a odpařováním rtuti bez jakékoli kontroly emisí. Ve vyspělých státech je ale při použití dostupných technologií většina rtuti zachytávána a recyklována.

Podle Nriagu a Pacyny (1988) je hlavním zdrojem rtuti v ovzduší spalování hnědého a černého uhlí a lignitu v uhelných elektrárnách a lokálních topeništích (Tab. 1). Relativně vysoké koncentrace v sedimentech bohatých na organickou hmotu ukazují na afinitu rtuti k organickému uhlíku a na její mobilitu v povrchovém prostředí. Koncentrace rtuti v uhlí jsou vyšší než v ropě, což bývá vysvětlováno preferenčním pohřbíváním rtuti spíše v kontinentálních a pobřežních oblastech než v mořských prostředích (Fitzgerald a Lamborg 2005).

Významným zdrojem emisí rtuti je také výroba cementu. Množství emitované rtuti závisí na složení vápence, uhlí i technologii spalování a doplňujících technologiích.

Chemický průmysl je producentem emisí rtuti především z elektrolytické výroby alkalických kovů z jejich chloridů tzv. amalgámovou metodou a ze syntézy vinylchloridu k výrobě polyvinylchloridu (Pirrone a kol. 2010).

### 2.1.4 Sekundární antropogenní zdroje Hg

Výrobky obsahující rtuť (zejména jejich použití a likvidace) se mohou stát sekundárními zdroji tohoto prvku. Dnes se již upouští od použití rtuti v bateriích a měřicích přístrojích. U většiny výrobků existují alternativy bez obsahu rtuti a například

v Evropské unii má systém kontroly chemikálií REACH (Registrace, Evaluace a Autorizace Chemických látek) zajistit, aby se nejpozději od roku 2020 používaly pouze chemické látky se známými vlastnostmi a to způsobem, který nepoškozuje životní prostředí a zdraví člověka ([www.reach.cz](http://www.reach.cz)). Časté je ale stále použití rtuti v zubařství, farmacii a v osvětlovací technice. Rtuťové výbojky v úsporných zářivkách se stávají stále více populární, protože šetří energii a tím i emise oxidu uhličitého.

## 2.2 Modely geochemického cyklu rtuti

Rtuť se do životního prostředí nesporně dostává jak z přirozených, tak antropogenních zdrojů a pohybuje se v systému atmosféra-oceán-půda, dokud není deponována v dlouhodobém nebo trvalém rezervoáru. Přirozený geochemický cyklus se mění v regionálním i v globálním měřítku. Nutnost pochopit tento cyklus vyplývá ze snahy omezit globální toky potenciálně biotoxické rtuti.

Nriagu a Pacyna (1988) vypočítali toky kovů z antropogenních zdrojů do tří sfér životního prostředí - atmosféry, hydrosféry a pedosféry. Ukázali, že lidstvo má významný vliv na regionální a globální cykly většiny stopových prvků, mezi nimi i rtuti (Tab. 1).

Tab. 1. Celosvětové antropogenní emise rtuti do atmosféry (hodnoty v tunách za rok, Nriagu a Pacyna 1988).

Spalování uhlí	650-3512
Těžba a zpracování kovů	45-223
Spalování odpadů	155-2160
Spalování biomasy	60-300
<b>Celkem</b>	<b>910-6200</b>

V následujícím roce Nriagu (1989) přidává soupis přirozených zdrojů některých stopových prvků do atmosféry (Tab. 2) a přirozený tok rtuti do atmosféry odhaduje jako srovnatelný s tokem z antropogenních zdrojů. Z těchto výpočtů (Nriagu a Pacyna 1988, Nriagu 1989) vychází řada pozdějších studií zabývajících se toky prvků v životním prostředí.

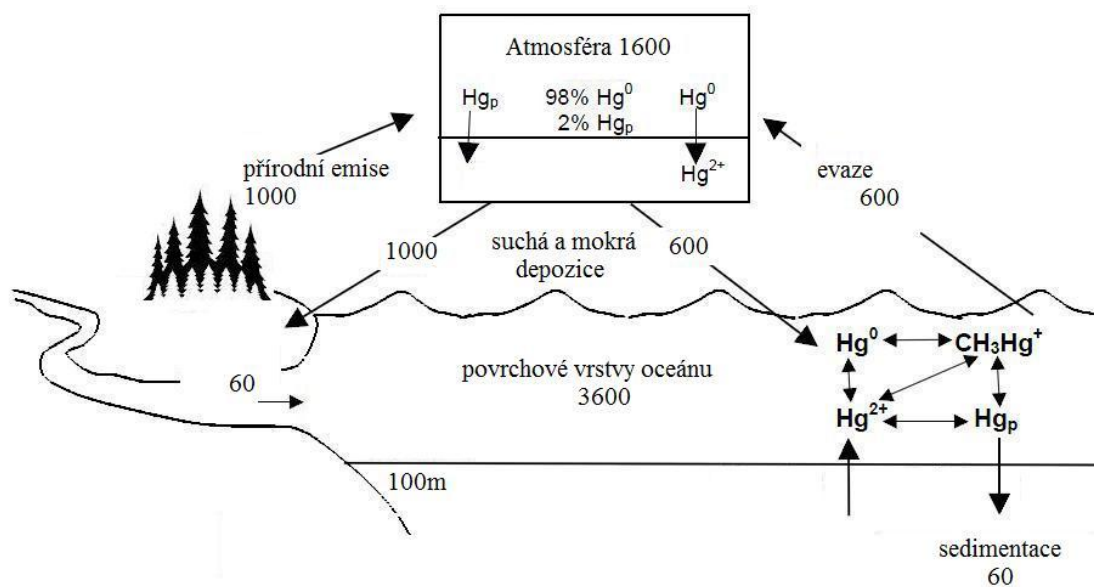
Tab. 2. Celosvětové přírodní emise rtuti do atmosféry (hodnoty v tunách za rok, Nriagu 1989).

Prašnost transportovaná větrem	0-100
Mořský aerosol	0-40
Sopečná činnost	30-2000
Spontánní lesní požáry	0-50
Biologické procesy	60-2740
<b>Celkem</b>	<b>100-4900</b>

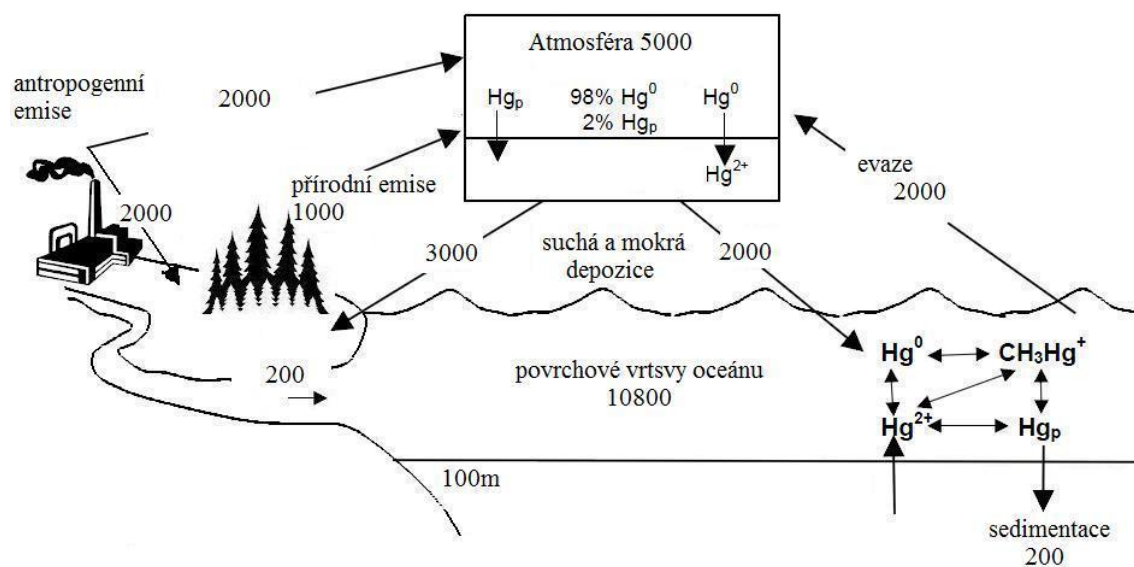
Cyklem rtuti se v novějších pracích zabývají také Pacyna a kol. (2006). Vypočítali roční globální antropogenní emise z množství emisí rtuti jednotlivých států, kde tyto emise byly měřeny, a z odhadů emisí rtuti do atmosféry u států, kde tyto emise k dispozici nejsou nebo nejsou měřeny spolehlivě. Globální antropogenní emise rtuti byly v roce 2000 podle těchto autorů 2189,9 tun. Emise celosvětově odhadují nejaktuálněji Pirrone a kol. (2010), kteří uvádějí celkový odhad ročních emisí rtuti 7527 tun. Přírodní emise a reemise tvoří 5207 tun/rok. Antropogenní zdroje především ze spalování fosilních paliv (810 tun/rok), selské těžby (400 tun/rok), zpracování kovů (310 tun/rok), výroby cementu (236 tun/rok) nebo spalování odpadu (187 tun/rok) tvoří 2320 tun/rok.

Mason a kol. (1994) vytvořili model geochemického cyklu Hg se třemi rezervoáry – atmosférou, oceánem a půdou (Obr. 2). Podle tohoto modelu zhruba polovina antropogenních emisí Hg není přenášena atmosférou a dochází k depozici v blízkosti zdrojů emisí. Druhá polovina emisí Hg však vstupuje do globálního cyklu a jejím vlivem podle Masona a kol. (1994) došlo ke ztrojnásobení koncentrace rtuti v atmosféře a povrchových vrstvách oceánů. Až 95% globálně rozptýlených antropogenních emisí Hg, tedy přibližně 950 Mmol (190 kt), bylo mezi lety 1890-1990 deponováno do pevninských ekosystémů. Koloběh rtuti je podle Masona a kol. (1994) lidskou aktivitou ovlivněn lokálně, regionálně i globálně.

a)

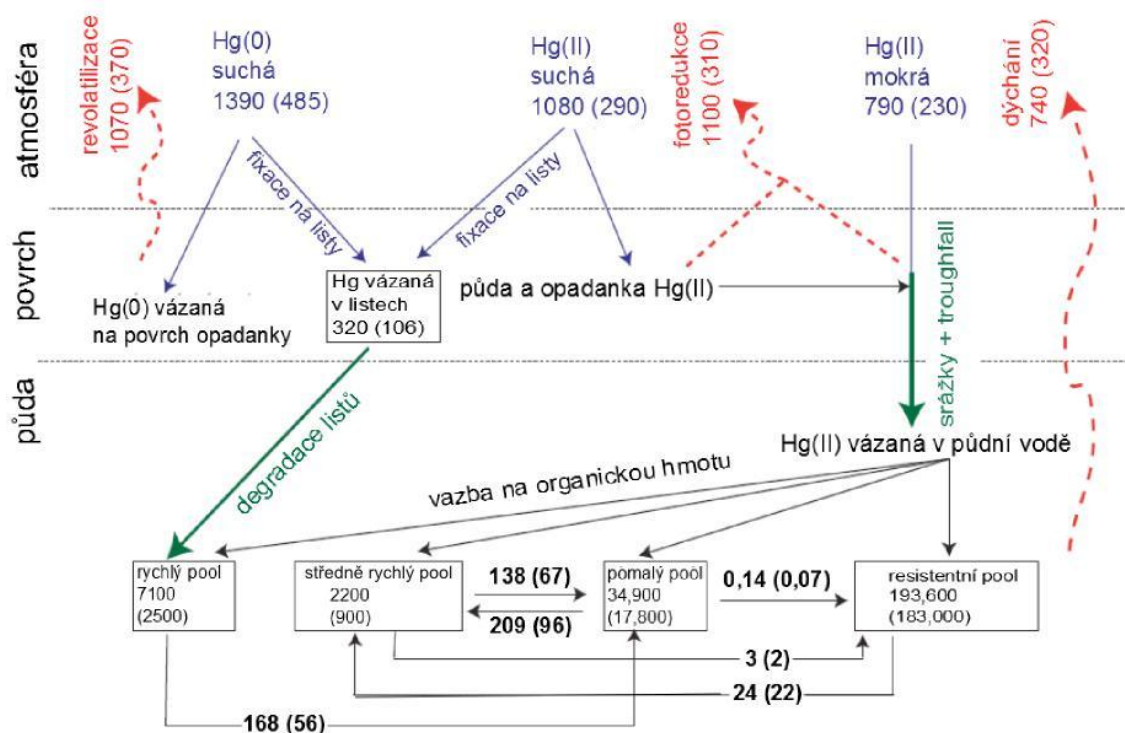


b)



Obr. 2. Roční toky (šipky, v tunách za rok) a rezervoáry (v tunách) Hg v a) přirozeném cyklu Hg, b) antropogenně ovlivněném cyklu Hg (Mason a kol. 1994).

Z globálního 3-D modelu rtuti v systému pevnina-oceán-atmosféra (Selin a kol. 2008) a koloběhu uhlíku vycházejí Smith-Downey a kol. (2010) v modelu vlivu antropogenní činnosti na setrvání rtuti v půdách. Smith-Downey a kol. (2010) odhadují zvýšení ukládání rtuti do organické hmoty v půdě o 20% jako důsledek antropogenní činnosti. Antropogenní emise rtuti mají za následek zejména zvýšení koncentrace v krátkodobých rezervoárech, tzv. rychlých poolech (Obr. 3). Ztráty uhlíku z půdy vlivem intenzivního zemědělství, klimatických změn a dalších faktorů (například stále častějších lesních požárů) vedou i ke ztrátám rtuti z tohoto rezervoáru. Smith-Downey a kol. (2010) usuzují, že snížení antropogenních emisí by mělo mít vliv na množství rtuti reemitované z půdy i na množství metylované rtuti.



Obr. 3. Schéma modelu vlivu antropogenní činnosti na setrvání rtuti v půdách. Toky Hg (šipky, v tunách za rok), rezervoáry Hg (v tunách), v závorkách uvedeny preantropogenní hodnoty (Smith-Downey a kol. 2010).

### 3. RAŠELINA JAKO GEOCHEMICKÝ ARCHIV DEPOZICE/AKUMULACE RTUTI

Rašelina je důležitým dlouhodobým rezervoárem atmosférických polutantů a lze ji použít jako geochemický archiv sloužící k odhadu vlivu lidské činnosti na biogeochemické cykly kovů (Martinez-Cortizas a kol. 2007). Rašeliniště jsou v závislosti na klimatu rezervoárem nebo zdrojem uhlíku a hrají důležitou roli nejenom v jeho biogeochemickém cyklu, ale i v biogeochemických cyklech prvků, které se na uhlík vážou (Martinez-Cortizas a kol. 2007).

Z koncentrací kovů v rašelině můžeme vypočítat jejich akumulaci během předchozích několika tisíc let a tím odhadovat jejich historickou depozici z atmosféry. Velmi často zkoumaným kovem je zejména olovo, ale v posledních dvou desetiletích narůstá počet studií koncentrací dalších kovů v rašelinných profilech včetně rtuti. Autoři dlouhodobě se zabývající rtutí v rašeliništích jsou například Biester, Bindler, Farmer, Givelet, Martinez-Cortizas, Roos-Barracough nebo Shotyk a jejich spoluautoři. Předmětem jejich zájmu není jen určení pozadových hodnot a jejich porovnání s maximálními a dnešními hodnotami, ale i studium biogeochemie rtuti v těchto systémech a určení současné úrovně kontaminace.

Odhaduje se, že rašeliniště pokrývají asi 3% suchozemského povrchu, což je přibližně 4 mil. km<sup>2</sup> ([www.doeni.gov.uk](http://www.doeni.gov.uk)). 95% povrchu rašelinišť se vyskytuje na severní polokouli, zastoupena jsou ale na všech kontinentech. Pro určování toku kovů čistě z atmosféry jsou vhodná zejména rašeliniště ombrotrofní. Ta jsou dotována pouze vodou a prachem z atmosféry. Oproti tomu do minerotrofních rašelinišť se dostává i podzemní voda a tedy i kovy z horninového podloží.

Koncentrace rtuti v ombrotrofních rašeliništích jsou ovlivňovány pouze přísunem rtuti z atmosférické depozice a přirozeně se mění vlivem klimatu – teploty a vlhkosti vzduchu, rychlosti větru, ale i vegetace a vzdálenosti oceánu (Roos-Barracough a kol. 2002). Přirozené toky atmosférické rtuti do rašeliny (a tím pádem přirozená akumulace rtuti) byly v minulosti významně ovlivňovány například zvýšenými přísuny prachu transportovaného větrem během chladnějších období nebo sopečnou činností (Roos-Barracough a kol. 2002).

Podle Bindlera (2006) dlouhá jádra rašeliny, představující akumulaci v řádu stovek až tisíců let, vykazují kvalitativně srovnatelné hodnoty koncentrací rtuti. Obecné trendy v depozici rtuti z dat naměřených v rašelinách jsou relativně konzistentní a jsou

převážně srovnatelné s množstvím rtuti emitované do ovzduší spalováním fosilních paliv a vlivem industrializace obecně. V rašelinných jádrech jsou zaznamenány obecně nízké hodnoty Hg před rokem 1850, nárůst během industrializace a asi od roku 1980 jejich pokles (Rydberg a kol. 2010). Řádové rozdíly obsahů rtuti na jednotlivých lokalitách však vyvolávají otázku, zda je možno data z jednotlivých stanovišť přímo srovnávat (Rydberg a kol. 2010) a zda je rašelina pro měření kvantitativního obsahu rtuti skutečně vhodná.

### 3.1 Metody odběru, zpracování a analýzy vzorků rašeliny

K zajištění co nejkompletnějšího záznamu jsou z rašelinišť odebírána nejlépe alespoň dvě, několik desítek centimetrů od sebe vzdálená, rašelinná jádra. K odběru se používají speciální odběráky typu Wardenaar, z hlubších částí profilu mimo jednodetový dosah běžného typu odběráku Wardenaar potom vrtáky ruského (Bindler 2003) neboli běloruského typu (Biester a kol. 2003) (Obr. 4). Běžné jsou i PVC odběráky se zaostřenou spodní hranou (Ettler a kol. 2008, Zuna a kol. 2012).



Obr. 4. Rašelinné odběráky typu Wardenaar vlevo a ruského neboli běloruského typu vpravo (De Vleeschouwer a kol., 2010).

Při odběru by se mělo dbát na co nejmenší kompresi jádra ve vertikální ose. Například Givélet a kol. (2004) u porovnávaných jader z jednoho rašeliniště zjistili rozdíl



v maximálním obsahu popela a v maximální objemové hmotnosti. To ukazuje na kompresi rašeliny při odběru, která je v tomto případě přisuzována nižší hladině podzemní vody v době odběru komprimovaného jádra, tedy suššímu období odběru.

Vyjmutá jádra jsou krájena na místě a balena jednotlivě do plastových sáčků nebo jsou celá jádra balena do plastové a hliníkové folie, zmražena a krájena až v laboratoři (Bindler 2003, Givelet a kol. 2004). Po transportu do laboratoře jsou jádra nebo jejich části skladovány ve tmě při teplotě 4°C (Bindler 2003). Pro analýzu je jádro krájeno na stejné plátky o tloušťce 1-4 cm (Biester a kol. 2003, Bindler 2003, Givelet a kol. 2004, Zacccone a kol. 2009) a jsou odstraněny okrajové části, které mohly být během zpracování vzorku kontaminovány (Givelet a kol. 2004, Zacccone a kol. 2009).

Ještě neusušené vzorky se váží, poté suší při 30°C, znovu váží, melou a homogenizují za použití achátového hmoždíře (Farmer a kol. 2009).

Analýza rtuti v pevných vzorcích se nejčastěji provádí přímo pomocí atomového absorpčního spektrometru LECO Altec AMA 254 bez potřeby rozkladu vzorku v minerálních kyselinách. Detekční limit je 0,01 ng Hg a rozsah 0,05-600 ng Hg (Givelet a kol. 2004).

### **3.2 Datování rašelinných jader**

Nezbytnou součástí posuzování historické depozice je datování odebraných rašelinných jader. Vztáhnout profil co nejpřesněji k časovému měřítku je nutné pro výpočet správné rychlosti akumulace rtuti ( $AR_{Hg}$ ). K datování rašeliny se používají analýzy izotopů s nízkým poločasem rozpadu ( $^{210}Pb$ ,  $^{137}Cs$ ,  $^{241}Am$ ,  $^{14}C$ ), dále obsahy pylu, polétavého prachu nebo vrstvy vulkanogenní tefry (Givelet a kol., 2004). Nejčastěji se kombinují metody  $^{14}C$  „bomb pulse“ (srovnání uhlíku  $^{14}C$  s přesně dokumentovanými hodnotami  $^{14}CO_2$  zvýšenými jadernými testy od poloviny 50. let 20. století; metoda vhodná pro datování v rozsahu uplynulých 60 let) s datováním pomocí izotopu olova  $^{210}Pb$  metodou CRS (Constant Rate of Supply, metoda předpokládající konstantní přísun  $^{210}Pb$  z atmosféry do sedimentu, která umožňuje datování v rozsahu uplynulých cca 150 let) a s datováním pomocí izotopu uhlíku  $^{14}C$  (metoda používaná k datování dlouhých jader stárí až několik tisíc let).

Podle Bindlera (2006) ale datování pomocí jednotlivých metod často není srovnatelné, což může být dáno nejen rozdíly mezi koncentracemi rtuti na jednotlivých lokalitách,



ale i rozdíly v samotných datovacích metodách. Každá metoda může datovat jiný aspekt týkající se procesů depozice/akumulace nebo mobilizace, protože lze předpokládat, že uhlík, olovo i rtuť se mohou v rašelině chovat odlišně. Biester a kol. (2007) zdůrazňují vliv vymývání olova ( $^{210}\text{Pb}$ ) z akrotelmu způsobující nepřesnosti v datování svrchních vrstev rašeliny. Vymývání  $^{210}\text{Pb}$  z akrotelmu by podle Farmera a kol. (2009) bylo možné, pokud by části obsahující  $^{210}\text{Pb}$  z atmosféry před zachytem na rostlinu prošly/propadly povrchovou vegetací. Doba akumulace podpovrchové vrstvy by byla mladší a následkem toho by míra akumulace v tomto období byla výrazně nadhodnocená. Farmer a kol. (2009) však porovnávali izotopové složení olova ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) přibližně mezi lety 1860 a 2000 v jádře ze skotského rašeliniště a v archivním mechu. Omezování používání olovnatého benzínu je jasně srovnatelné v obou typech archivů, proto Farmer a kol. (2009) hodnotí datování daného rašelinného jádra za spolehlivé a usuzuje, že akumulace spíše není ovlivňována nepřesnostmi v datování rašelinných jader. Tito autoři proto doporučují zahrnout živou i rozkládající se vegetaci do datování pomocí  $^{210}\text{Pb}$ .

### 3.3 Depozice/akumulace rtuti

Rychlost růstu povrchové vegetace ani tvorby rašeliny nejsou konstantní, proto koncentrace rtuti v rašelině neodráží skutečné hodnoty atmosférické depozice rtuti (Benoit a kol. 1998, Biester a kol. 2003). Benoit a kol. (1998) ze zkoumání rašelinných jader v Minnesotě (USA) usoudili, že rtuť je v rašelinném jádře imobilní, ale že vertikální distribuce odráží časové změny v přísunu rtuti z atmosféry nepřímo - dekompozice a kompakce způsobuje nelineární rychlost akumulace rašeliny. Také podle Biestera a kol. (2003) se s hloubkou mění koncentrace rtuti, objemová hmotnost a rychlost akumulace a proto musí být zahrnuty do odhadů atmosférické depozice Hg, vyjádřené jako  $AR_{\text{Hg}}$  – akumulace rtuti.

K efektivnímu využití rašeliny jako geochemického archivu je nadále potřeba posuzovat její spolehlivost při hodnocení depozice rtuti a studovat diagenetické změny, které mohou ovlivňovat změnu koncentrace a rozložení rtuti v rašelině (Rydberg a kol. 2010).

### 3.3.1 Výpočet depozice/akumulace Hg

$AR_{Hg}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ ) se počítá jako desetinásobek koncentrace Hg ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) v rašelině určité objemové hmotnosti ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) akumulované určitou rychlostí ( $\text{cm}/\text{rok}$ ). Akumulace rtuti se rovná celkové depozici z atmosféry za předpokladu, že po depozici nedochází ke ztrátám nebo redistribuci rtuti v rašeliněm profilu (Shotyk a kol. 2005). Přesnost výpočtu depozice/akumulace rtuti je zejména závislá na přesnosti měření a výpočtu objemové hmotnosti a na spolehlivosti datování.

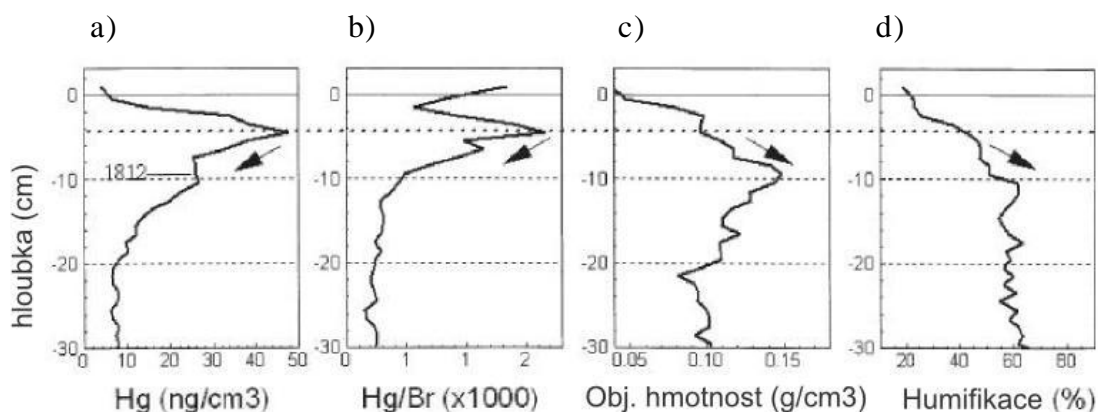
### 3.3.2 Vliv dekompozice a humifikace na výpočet akumulace Hg

Biester a kol. (2003) předpokládají, že dochází ke zvýšení akumulace rtuti vlivem ztráty uhlíku během dekompozice a humifikace a předpokládají dlouhodobou reemisi rtuti z rašeliníšť do atmosféry. Také Bindler (2006) se domnívá, že ztráty uhlíku ve formě metanu, oxidu uhličitého a rozpuštěného organického uhlíku mají vliv na rtuť, která se na organickou hmotu váže. Biester a kol. (2003) jako indikátor humifikace použili poměr uhlíku a dusíku (C/N). Nízký poměr C/N značí vysoký stupeň humifikace a naopak. Při dekompozici rašeliny se původní objem sníží až o 80%. Vyšší koncentrace rtuti jsou tedy přítomné ve spodních vrstvách rašeliny (tzv. katotelmu) a neodráží vliv atmosférické depozice rtuti. Protože je rašelina z více než 50% složena z uhlíku, akumulace uhlíku odráží změny v humifikaci. Biester a kol. (2003) proto navrhli normalizaci  $AR_{Hg}$  podle akumulace uhlíku pomocí tzv. MLCF (Mass Loss Compensation Factor). Tento koncept byl v několika pracích použit pro korekci akumulace Hg v rašelině v závislosti na stupni humifikace (např. Ettler a kol. 2008). V posledních letech je ale kritizován (Shotyk a kol. 2005, Zacccone a kol. 2009, Outridge a Sanei 2010) a téměř nepoužíván.

Shotyk a kol. (2005) porovnávali koncentraci Hg s objemovou hmotností a stupněm humifikace v rašeliněm jádře z Faerských ostrovů. Maximální hodnoty těchto parametrů na sobě nejsou závislé (viz šipky v Obr. 5) a na rozdíl od Biester a kol. (2003) tvrdí, že maximální obsah Hg nemůžeme vysvětlit rozkladnými procesy v rašelině. Vzrůst objemové hmotnosti je patrně kompenzován poklesem akumulace rašeliny a humifikace se proto neodráží na maximálních hodnotách Hg.

Zacccone a kol. (2009) používají pro vyjádření stupně humifikace v rašeliněm profilu poměr hmotnosti huminových kyselin vzhledem ke hmotnosti rašeliny. Zastoupení

huminových kyselin v rašelinném jádře se s hloubkou zvyšuje a zvyšuje se tedy i stupeň humifikace. Naopak celková koncentrace rtuti i množství rtuti vázané na huminové kyseliny se s hloubkou snižuje. Změny koncentrace rtuti tedy nejsou podle Zacconeho a kol. (2009) přímo závislé na stupni humifikace, ale distribuce rtuti v rašelinném profilu spíše závisí na atmosférické depozici v posledních stoletích ovlivňované především vysokou mírou industrializace.



Obr. 5. Srovnání změn a) koncentrace Hg, b) poměru Hg/Br oproti c) objemové hmotnosti rašeliny a d) stupni humifikace s hloubkou v rašelinném jádře z rašeliniště z Faerských ostrovů (Shotyk a kol. 2005).

Outridge a Sanei (2010) zkoumali za účelem ověření koncepce Biester a kol. (2003) tisíce let staré rašelinné jádro v oblasti pokryté permafrostem, kde po většinu roku nedochází k humifikaci a s ní spojeným ztrátám Hg. Při relativně vyšších teplotách vzduchu rozmrzá pouze několik svrchních centimetrů rašeliniště a je tedy omezena i výměna rtuti mezi akrotelmem a atmosférou. Akumulace rtuti v tomto velmi dobře uchovaném rašelinném profilu je srovnatelná s akumulacemi rtuti v dalších rašelinných záznamech ze severní polokoule a proto usuzují, že humifikace organické hmoty nezpůsobuje změny v distribuci rtuti v rašelinném profilu.

### 3.3.3 Vliv vegetace a dalších faktorů na záchyt Hg

Farmer a kol. (2009) na základě porovnání dvou jader odebraných ze skotského rašeliniště Flanders Moss zdůrazňují variabilitu akumulace rtuti v rámci jednoho rašeliniště. Záchyt a zadržování depozice rtuti jsou závislé na mikrotopografii povrchu a složení vegetačního pokryvu rašeliniště i na meteorologických podmínkách. Rydberg a kol. (2010) zkoumali rašelinná jádra ze švédského rašeliniště Rödmosamyran z části pokrytého pouze mechem z rodu rašeliníků a z části navíc smrkovým porostem. Dospěli

k závěru, že druhové složení, typ vegetace a dekompozice ovlivňují sekvestraci rtuti v rašelinném profilu. Farmer a kol. (2009) dále zdůrazňují i variabilitu mezi jednotlivými rašeliništi. Mimo rozdílů akumulací Hg v rámci jednotlivých lokalit má pochopitelně vliv i vzdálenost od lokálních a regionálních zdrojů znečištění. Na správné posouzení historické koncentrace rtuti má vliv složení povrchové vegetace rašeliniště a doporučuje se zahrnout ho do studia historické depozice rtuti (Farmer a kol. 2009, Rydberg a kol. 2010).

#### 3.3.4 Hodnoty akumulace/depozice Hg

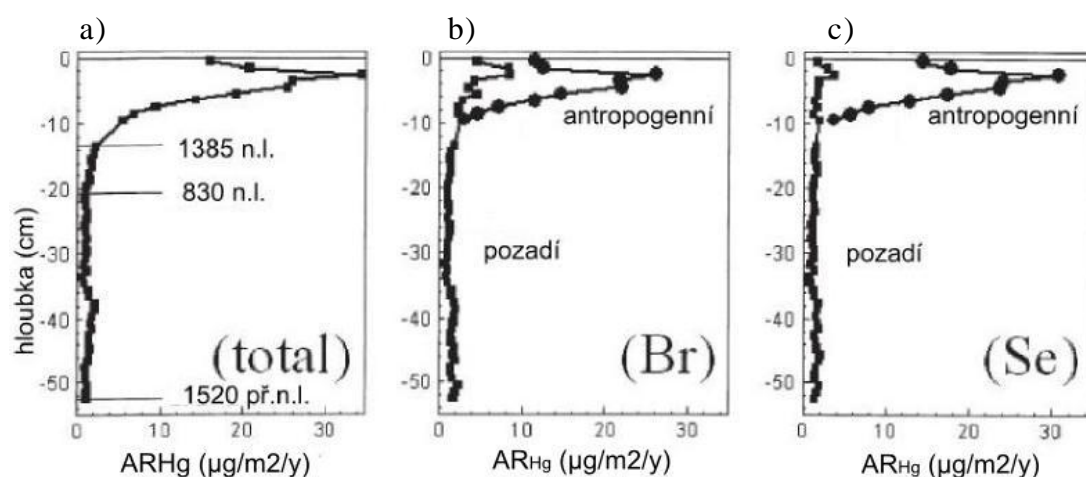
K vyhodnocení historické akumulace rtuti a k jejímu porovnávání s dnešní depozicí se využívají dlouhá rašelinná jádra. Ta byla odebrána z mnoha rašelinišť po celém světě, především ale v Evropě a Severní Americe, například ve Španělsku (Martinez Cortizas a kol. 1999), Švýcarsku (Roos-Barracough a kol. 2002), Švédsku (Bindler 2003), Patagonii (Biester a kol. 2003), Kanadě (Givelet a kol. 2003) a na Faerských ostrovech (Shotyk a kol., 2005). Data z těchto jader vykazují podle Bindlera (2006) některé společné rysy. Historická akumulace rtuti před rozvojem průmyslu během průmyslové revoluce se v dlouhých jádrech pohybovala mezi 0,5 a 1,5  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ , maximální akumulace/depozice se v Evropě ve 20. století pohybovala mezi 30  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$  a 100-200  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ . Například Givelet a kol. (2003) uvádějí hodnoty historické depozice v průměru 1,4  $\mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{rok}$ , maximální hodnoty depozice v 50.-60. letech 20. století v rozmezí 54-141  $\mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{rok}$  (tedy nárůst 39-101krát) a současné hodnoty 10-18  $\mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{rok}$  (tedy nárůst 7-13krát).

V industriálně významně ovlivněných lokalitách v České republice dosahovaly maximální hodnoty akumulace v 60. až 80. letech 20. století až 106  $\mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{rok}$  (Novodomské rašeliniště v Krušných horách, Zuna a kol. 2012) a až 226  $\mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{rok}$  (rašelinné jádro z lokality v blízkosti olověné hutě v Příbrami, Ettler a kol. 2008). Následný pokles akumulací během 90. let 20. století odpovídal zavádění účinnějšího zachytu emisí z vysokoteplotních procesů. Nepatrné zvýšení akumulací v recentních částech rašelinných profilů však nebylo spolehlivě vysvětleno. Mohlo být způsobeno zvýšenou depozicí rtuti, ale i nepřesnostmi v datování svrchních částí rašeliny s obsahem žijící vegetace vlivem vymývání  $^{210}\text{Pb}$  (Biester a kol. 2007) nebo změnami složení povrchové vegetace rašeliniště (Rydberg a kol. 2010).

### 3.3.5 Historická vs. antropogenní akumulace/depozice Hg

Brom (Br) a selen (Se) jsou podle Shotyka a kol. (2005) užitečné prvky pro určování zdrojů atmosférické rtuti a změny její akumulace, protože stejně jako rtuť přecházejí do rašeliny pouze z atmosféry (Roos-Barracough a kol. 2006). Depozice rtuti, bromu i selenu jsou přirozeně ovlivňovány stejnými faktory, především tokem z oceánu do atmosféry a zároveň chováním během diagenese v rašelině. Používají se tedy jako referenční prvky pro rozlišení přírodního a antropogenního původu rtuti v rašelině.

Shotyk a kol. (2005) pomocí poměrů preantropogenních koncentrací rtuti, bromu a selenu ( $\text{Hg/Br}$  a  $\text{Hg/Se}$ ) ze záznamu z rašelině Myranar z Faerských ostrovů vypočítali hodnoty přirozené koncentrace rtuti. Průměrná přirozená akumulace byla  $1,27 \mu\text{g Hg(Br)}/\text{m}^2/\text{rok}$  za použití běžného výpočtu akumulace rtuti  $\text{AR}_{\text{Hg}}$ ,  $1,32 \mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{rok}$  pomocí bromu a  $1,34 \mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{rok}$  pomocí selenu (Obr. 6).

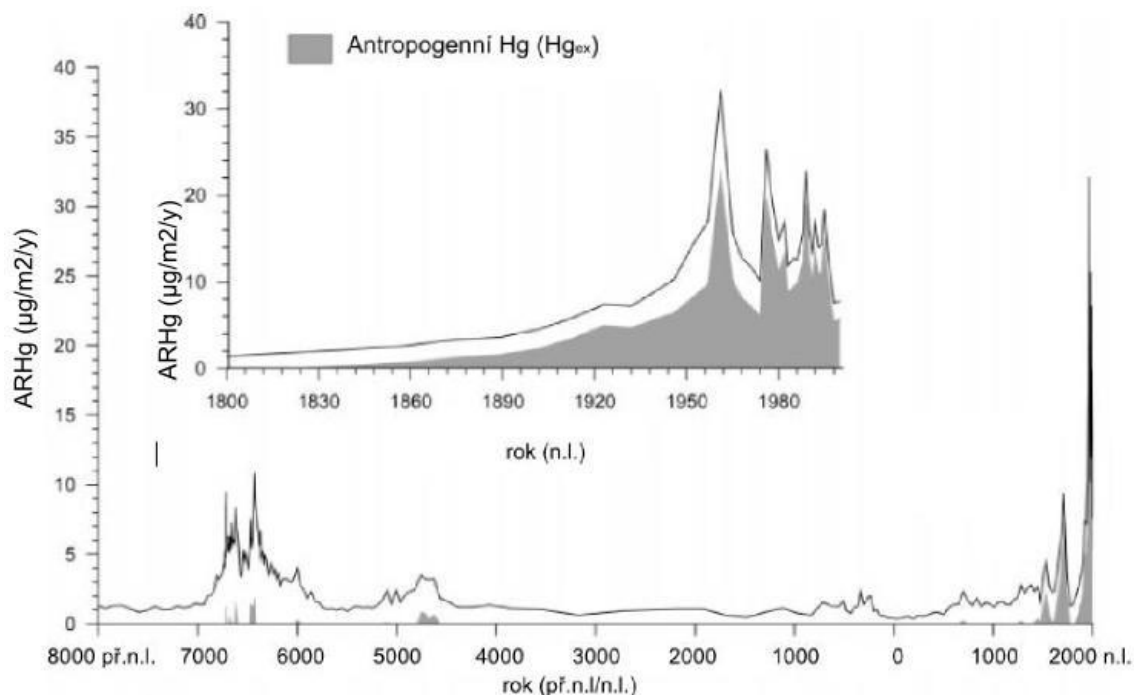


Obr. 6. Akumulace Hg ( $\mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{rok}$ ) a) celková (total), b) antropogenní a pozadí počítaná podle poměru  $\text{Hg/Br}$  a c) antropogenní a pozadí počítaná podle poměru  $\text{Hg/Se}$  z rašeliněného jádra z Faerských ostrovů (Shotyk a kol. 2005).

Srovnatelnost těchto hodnot podle Shotyka a kol. (2005) poukazuje na spolehlivou použitelnost poměrů  $\text{Hg/Br}$  a  $\text{Hg/Se}$  ve výpočtu přirozené akumulace rtuti. Maximální celková akumulace byla  $34 \mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{rok}$  a maximální antropogenní akumulace byly  $26 \mu\text{g Hg(Br)}/\text{m}^2/\text{rok}$  a  $31 \mu\text{g Hg(Se)}/\text{m}^2/\text{rok}$  (Obr. 6).

Obr. 7, převzatý z práce Roos-Barracough a kol. (2006), ukazuje záznam rtuti z rašeliněného jádra z rašelině Caribou Bog v Maine (USA), dokumentující akumulaci rtuti za posledních 10 000 let. Průměrná pozadí hodnota akumulace rtuti v tomto

rašeliništi ( $AR_{Hg}$   $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ ) je srovnatelná s jinými studiemi (např. Bindler 2006), maximální  $AR_{Hg}$  ( $32 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ ) byla zjištěna v roce 1961.



Obr. 7. Záznam celkového Hg ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ ) a antropogenního Hg ( $Hg_{ex}$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ ) vypočítaného podle poměru Hg/Br v rašelinném jádře z rašeliniště Caribou bog, Maine, USA (Roos-Barracough a kol. 2006).

Odečtením přirozené akumulace rtuti, spočítané podle poměrů Hg/Br a Hg/Se, od celkové akumulace rtuti, získali Roos-Barracough a kol. (2006)  $Hg_{ex}$  (Hg excess), která odpovídala antropogennímu toku rtuti z atmosféry. Hodnoty  $23 \mu\text{g } Hg_{ex}(\text{Br})/\text{m}^2/\text{rok}$  a  $25 \mu\text{g } Hg_{ex}(\text{Se})/\text{m}^2/\text{rok}$  (Obr. 7) představují příspěvek antropogenní činnosti v roce 1961 ve výši přibližně 74% z celkové akumulace rtuti.

## 4. DALŠÍ GEOCHEMICKÉ ARCHIVY

Mezi geochemické archivy, které umožňují odhad depozice kovů, patří kromě rašeliny také jezerní sedimenty, ledovcová jádra a dřevní letokruhy. Ačkoli mechanismy zachytu depozice jsou u jednotlivých geochemických archivů rozdílné, porovnání hodnot akumulace je důležité pro co nejobjektivnější zhodnocení historické atmosférické depozice.

### 4.1 Jezerní sedimenty

Jezerní sedimenty jsou na rozdíl od rašelinišť dotovány nejenom rtutí deponovanou na vodní povrch, ale i na povrch celého povodí. Historická depozice uložená v jezerních sedimentech poukazuje na změny atmosférické depozice i změny v transportu z celého povodí. Jezerní sedimenty podle Rydberga a kol. (2008) vykazují od 60. let 20. století snižování koncentrace rtuti. Pokles rychlosti akumulace rtuti o 40% je však nižší než pokles rychlosti akumulace zjištěné při monitoringu pomocí mečů. To se shoduje s domněnkou, že v jezerním sedimentu je rychlost akumulace rtuti vyšší vlivem přísunu rtuti z celého povodí.

Podle Cannona a kol. (2003) má značný vliv na akumulaci rtuti v jezerních sedimentech také klima a hlavním zdrojem rtuti do jezerních sedimentů je v suchých teplých obdobích větrem transportovaný prach. Oteplení klimatu by mohlo vést ke zvýšení větrné eroze a transportu prachu na velké vzdálenosti, což by zvýšilo tok rtuti do jezer.

Mimo aktivní povrchovou vrstvu, kde může docházet k evazi rtuti a reemisi z povrchů jezer, jsou sedimenty relativně uzavřené systémy. Rtuť je v nich pravděpodobně vázána na organické sulfidy nebo vysrážena ve formě rumělky, jejichž rozpustnost je velmi nízká a následný rozptyl rtuti sedimentem také (Biester a kol. 2007). Rtuť se v jezerních sedimentech vyskytuje většinou v anorganické formě a jen menší část je zastoupena jako metylrtuť. Podle Biester a kol. (2007) je posuzování změn v depozici Hg do jezerních sedimentů relativně spolehlivé, ale výpočet absolutní depozice rtuti z tohoto geochemického archivu je velmi složitý.

Podle Rydberga a kol. (2008) ovlivňují diagenetické procesy v jezerních sedimentech koncentraci a akumulaci celkové rtuti i metylrtuti. Diagenese může mít vliv na redoxní

podmínky a pohyb například železa a síry, na které se rtuť často váže. V Rydbergem a kol. (2008) studovaném jezeře, datovaném pomocí varv, nedošlo ke ztrátám síry, pomocí které, pokud se vyskytuje ve formě thiolových skupin, se rtuť váže na organickou hmotu. Došlo ale ke ztrátám uhlíku v prvních 10-15 letech po uložení sedimentu o 20-25%. Koncentrace celkové rtuti v profilu ale změnou obsahu uhlíku ovlivněna nebyla. Naopak koncentrace metylrtuti se stářím sedimentu klesla až o 60%. Růst koncentrace metylrtuti k povrchu sedimentu podle Rydberga a kol. (2008) znamená buď současný přísun metylrtuti nebo představuje výsledek diagenetických procesů v sedimentu.

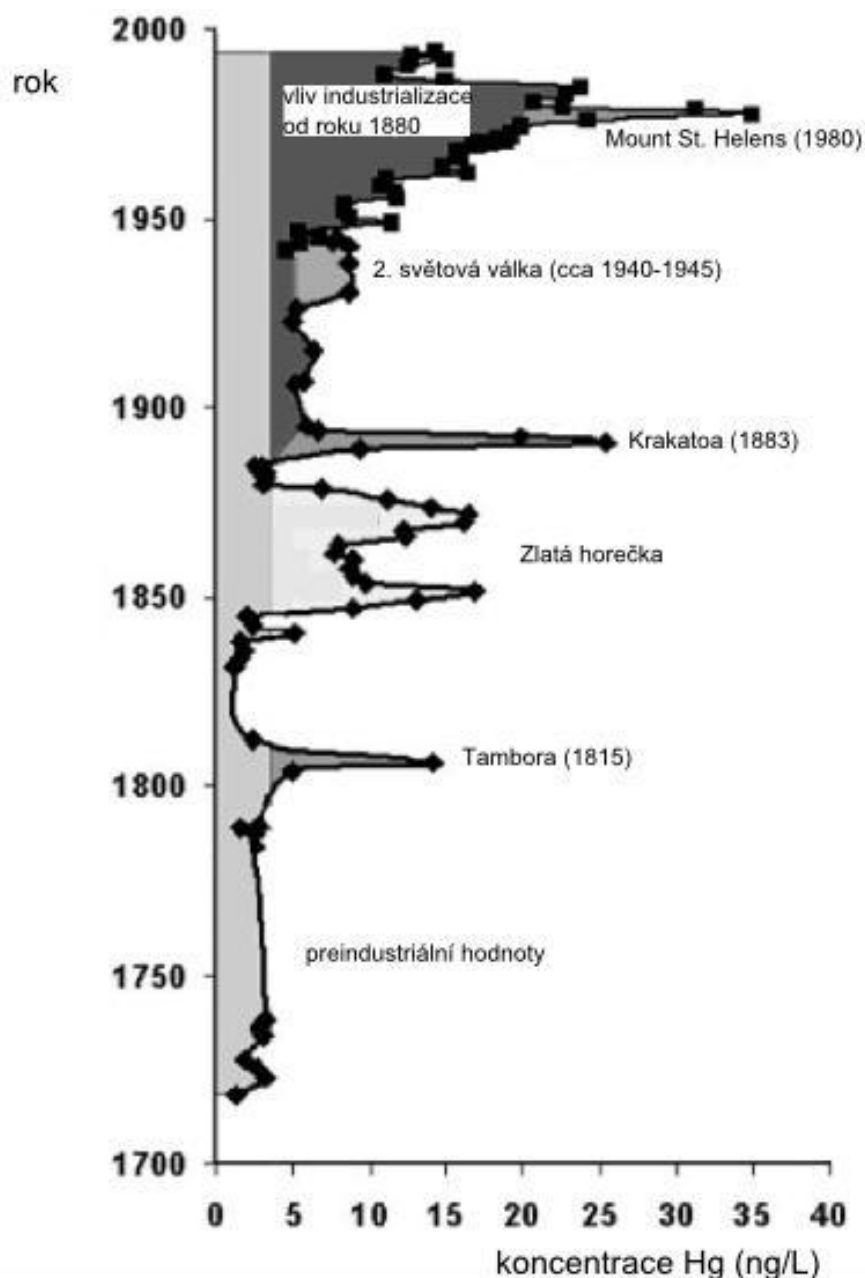
Mast a kol. (2010) vypočítali čistý tok rtuti z atmosféry na jednotku plochy jezera pomocí poměru plochy povodí a povrchu jezera  $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$  pro období do roku 1875 a  $11,8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$  pro období po roce 1885, výrazně ovlivněné antropogenní činností.

## **4.2 Ledovcová jádra**

Ledovce mají vysokou rychlost akumulace ledu a jsou díky tomu nejdetailnějším archivem paleoznečištění i s krátkodobými výkyvy (Nriagu 1996). Podle Benoita a kol. (1998) jsou ale koncentrace rtuti v ledu vzhledem ke geografické poloze ledovců většinou nízké, a proto je instrumentálně složité je kvantifikovat.

Schuster a kol. (2002) zkoumali vysokohorské ledovce, tedy ledovce v oblastech s nízkou a střední zeměpisnou šířkou. Z osmnácti vzorků ledu z ledovce Upper Fremont Glacier (Wyoming, USA) z období před rokem 1840 vyhodnotili průměrnou preindustriální koncentraci Hg na  $3 \text{ ng}/\text{L}$  (Obr. 8). Při ročním přírůstku ledu o  $1 \text{ m}/\text{rok}$  a s ohledem na vliv ablace a kompakce ledu tato koncentrace odpovídá akumulaci  $0,78 \mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{rok}$  a shoduje se tedy s daty získanými z rašelinných jader (Bindler 2006). Za 270 let akumulace ledovce Upper Fremont Glacier se na koncentraci rtuti v ledu přírodní zdroje podílely ze 48% a antropogenní zdroje z 52%. V posledních sto letech ale antropogenní zdroje tvořily až 70% deponované rtuti. Podle Schustera a kol. (2002) by tedy tání ledu pravděpodobně vedlo k uvolnění velkého množství rtuti do atmosféry.





Obr. 6. Historické koncentrace Hg v ledovcovém jádře z Upper Fremont Glacier ve Wyomingu, USA (Schuster a kol. 2002).

#### 4.3 Dřevní letokruhy

Nejméně rozšířenou metodou odhadu atmosférické depozice rtuti je zkoumání koncentrace rtuti v dřevních letokruzích. U stromů rostoucích v mírném klimatickém pásu jsou letokruhy odrazem podmínek v roce růstu daného letokruhu. Podle Siwika a kol. (2010) by složení ročního přírůstku letokruhů stromů v mírném pásu mohlo odrážet koncentraci chemických prvků dostupných z atmosféry v době jeho růstu. Atmosférická

depozice by byla hlavním zdrojem rtuti do listů a dřevních tkání, příjem rtuti přes kořenový systém by koncentraci kovů v dřevních letokruzích ovlivňoval jen minimálně.

Hojdová a kol. (2011) se zabývali použitelností denrochemické analýzy pro odhad depozice Hg na lokalitách v blízkosti Příbrami, ovlivněných těžbou a zpracováním rud. Spolehlivost dřevních letokruhů jako archivů atmosférické depozice byla zkoumána na vzorcích letokruhů smrku a buku, druhů v této oblasti dominantních a tedy snadno dostupných pro vzorkování. Buk se při porovnání koncentrací rtuti v jeho letokruzích a produkce v blízkých hutích (Příbram) jevil jako spolehlivý archiv. Smrk nevykazoval korelaci s emisemi blízkého průmyslu a to buď z důvodu nízkého stáří smrkového porostu nebo z důvodu migrace Hg v pletivech smrku. Hojdová a kol. (2011) prokázali stejné trendy koncentrace rtuti v dřevních letokruzích na lokalitách s rozdílnou koncentrací rtuti v půdě a potvrzují tak nezávislost koncentrace rtuti v dřevních letokruzích na koncentraci rtuti v půdě.

Siwik a kol. (2010) zkoumali opadavé stromy v lokalitách ovlivněných i neovlivněných průmyslovou činností a také sledovali závislost koncentrace rtuti ve dřevě na atmosférické depozici a nezávislost na koncentraci rtuti v půdě. Siwikem a kol. zkoumané druhy se ale neukázaly jako vhodné k posuzování historického znečištění rtutí, zejména z důvodu nízkých koncentrací Hg a statistické neprůkaznosti.

Dřevní letokruhy často zahrnují kratší časový úsek než ostatní geochemické archivy a spíše než na měření historických hodnot depozice rtuti jsou vhodné pro posuzování kontaminace okolí hutí a jiných lokálních zdrojů znečištění.

## 5. PROBLEMATIKA NESROVNALOSTÍ MEZI ARCHIVY A POROVNÁNÍ ARCHIVŮ S RECENTNÍM MONITORINGEM EMISÍ A DEPOZICE RTUTI

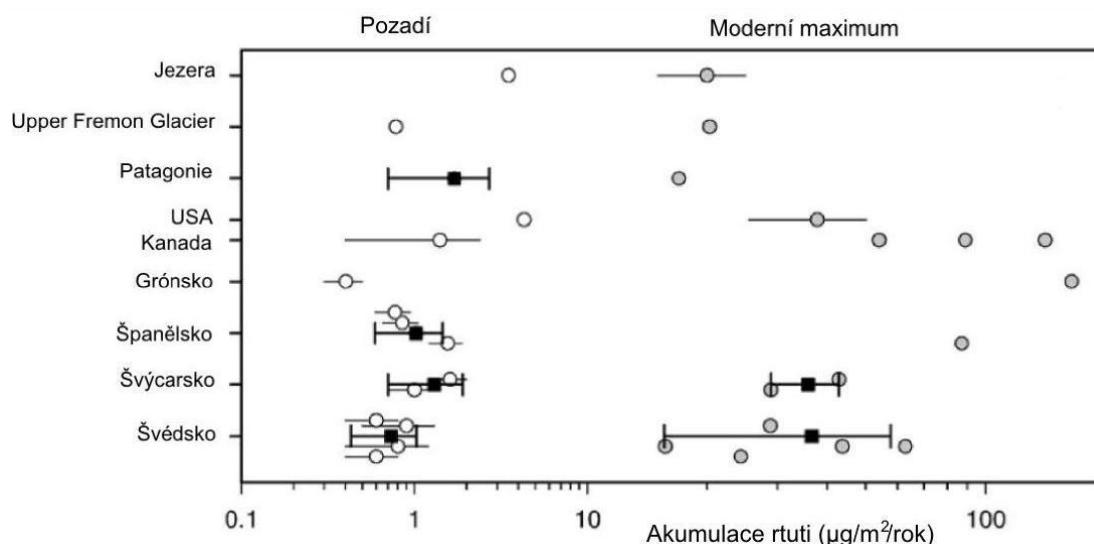
Geochemické archivy představují nástroje pro sledování změn depozice rtuti zejména v souvislosti s pochopením vlivu člověka na regionální a globální cyklus rtuti. Poměr mezi původní (přírozenou) a dnešní (antropogenně ovlivněnou) depozicí rtuti lze využít pro posouzení změn v biogeochemickém cyklu rtuti. Přestože žádný z geochemických archivů není ideálním a celistvým záznamem depozice, jejich zkoumáním vznikl souvislý obraz dlouhodobé kontaminace atmosféry kovy. Trendy v koncentracích a akumulacích rtuti odpovídají trendům ve spalování fosilních paliv, industrializaci a použití rtuti zejména během 19. a 20. století (Bindler 2006).

Podle Mast a kol. (2010) byl maximální nárůst akumulace rtuti v jezerních sedimentech oproti přírodním hodnotám přibližně čtyřnásobný. Tato hodnota se ovšem neshoduje s daty naměřenými v ledovcových a rašelinných jádrech, kde byl zaznamenán 15-20 násobný nárůst (Schuster a kol. 2002, Farmer a kol. 2009, Roos-Barracough a kol. 2006). Rozdílné výsledky vykazují i hodnoty akumulace rtuti ve svrchní části a vegetačním pokryvu rašeliníště a hodnoty měřené při monitoringu atmosférické depozice rtuti.

### 5.1 Nesrovnalosti mezi archivy depozice rtuti

Významné rozdíly mezi rašelinou a jezerními sedimenty popisují v přehledovém článku Biester a kol. (2007). Oba archivy vykazují nárůst akumulace rtuti spojený s antropogenním ovlivněním prostředí: jezerní sedimenty z 3-3,5  $\mu\text{g Hg/m}^2/\text{rok}$  na 10-20  $\mu\text{g Hg/m}^2/\text{rok}$ , rašelina z 0,6-1,7  $\mu\text{g Hg/m}^2/\text{rok}$  na 8-184  $\mu\text{g Hg/m}^2/\text{rok}$ . Maximální atmosférická depozice rtuti tedy v jezerních sedimentech vzrostla oproti pozadovým hodnotám 3-5krát, v rašelině ale 9-400krát.

Rozdíl mezi rašelinou a jezerními sedimenty dokládá také Bindler (2006). Akumulace rtuti, jak ukazuje Obr. 9, v jezerech vzdálených od lokálních zdrojů znečištění stoupla na maximální akumulace 3,5krát vyšší než v preindustriálním období, v rašeliníštích však na akumulace až 30-150krát vyšší.



Obr. 7. Hodnoty akumulace rtuti v preindustriálním období a maximální hodnoty akumulace rtuti ve 20. století v rašeliníštích, ledovcovém jádře a jezerech. Prázdná kolečka znázorňují přirozené hodnoty akumulace rtuti, šedá kolečka moderní maxima akumulace rtuti (Bindler 2006).

Možné mechanismy vedoucí k rozdílným výsledkům posuzování jednotlivých archivů jsou podle Biester a kol. (2007) následující:

- degradace organické hmoty, humifikace a ztráty Hg ze spodních vrstev profilů
- vymývání  $^{210}\text{Pb}$  z akrotelmu způsobující nepřesnosti v datování svrchních vrstev rašeliny
- výměna Hg mezi akrotelmem a atmosférou.

Důvodem nižších historických hodnot koncentrací rtuti v rašelině než v jezerních sedimentech by mohly být ztráty rtuti způsobené diagenézí rašeliny. Vyšší koncentrace rtuti v recentních rašelinách by mohly způsobovat další mechanismy přísunu rtuti do rašeliny oproti jezerním sedimentům, například záchyt reaktivní plynné rtuti mechy a nadhodnocení akumulace rtuti vymýváním  $^{210}\text{Pb}$ . Naopak nižší recentní koncentrace rtuti v jezerech by mohly být následkem evaze rtuti z povrchů jezer.

Degradace a humifikace organické hmoty má podle Biester a kol. (2003) vliv na koncentraci rtuti v jádře. Shotyk a kol. (2005), Zaccione a kol. (2009) a Outridge a Sanei (2010) ale závislost koncentrace rtuti na humifikaci vyvracejí.

Farmer a kol. (2009) porovnávali koncentrace rtuti v rašeliněném jádře a archivním mechu a nepotvrdili vymývání  $^{210}\text{Pb}$  z akrotelmu způsobující nepřesnosti v datování svrchních vrstev rašeliny a nadhodnocení akumulace rtuti ve svrchních částech rašeliníšť.

Vegetační pokryv má podle Farmera a kol. (2009) a Rydberga a kol. (2010) vliv na depozici a reemisi rtuti. Výměny s atmosférou se účastní i akrotelm, svrchní části jezerních sedimentů a povrchové vrstvy jezer. Druh vegetace a míra evaze by proto neměly být opomíjeny ve vyhodnocování čisté depozice rtuti, zatím však tyto procesy nejsou spolehlivě experimentálně zdokumentovány.

Podle Givéleta a kol. (2003) jsou důvodem rozdílů mezi geochemickými archivy zejména vstup Hg do jezerních sedimentů i z povodí a také fakt, že jezerní sedimenty nejsou archivem s tak dobrým rozlišením jako rašelinná jádra a hodnoty koncentrace rtuti jsou spíše průměrem dlouhodobých trendů. Přesné hodnoty koncentrací a z nich počítaných akumulací rtuti jsou pravděpodobně závislé na mnoha dalších faktorech (vzdálenost od zdrojů emisí, klimatické a meteorologické podmínky, povrchová vegetace, procesy degradace organické hmoty, procesy reemise, přesnost datování a další), a proto zatím nelze jednotlivé archivy mezi sebou spolehlivě porovnávat. Geochemické archivy jsou nicméně spolehlivým ukazatelem trendů atmosférické depozice.

## **5.2 Porovnání s monitoringem emisí a depozice rtuti**

Srovnávání recentní akumulace/depozice rtuti s přímo naměřenými hodnotami je důležité pro prokázání spolehlivosti dlouhodobého vývoje emisí do atmosféry v holocénu (Bindler 2006).

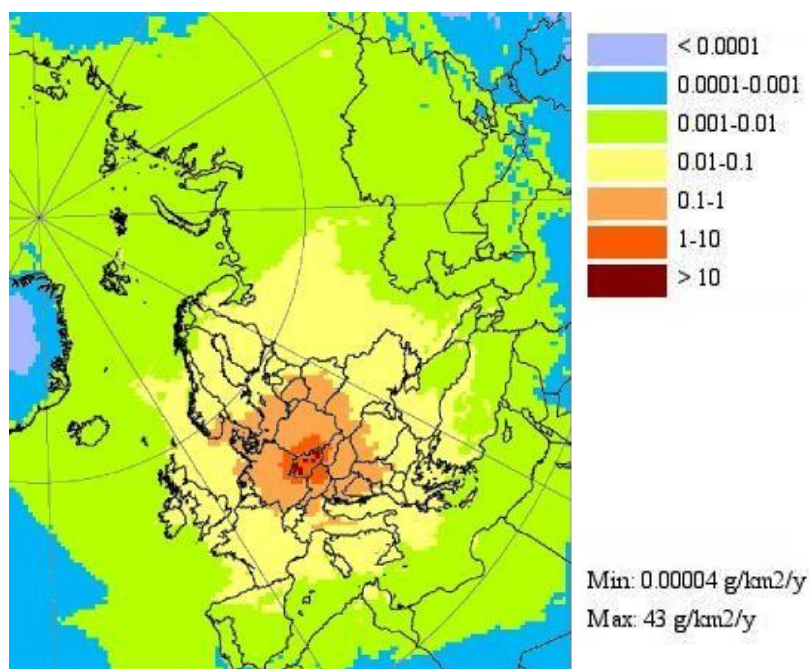
Zvyšování spotřeby elektrické energie, nedostatečná vybavenost vysokoteplotních procesů (zejména tepelných elektráren) technologiemi pro zachyt polutantů a nárůst populace v rozvojových zemích podle Pacyny a kol. (2006) vyvrcholil maximem emisí rtuti na přelomu 70. a 80. let 20. století. Během následujícího desetiletí se celkové emise rtuti snižovaly, a to zejména vlivem zavádění účinnějšího zachytu polutantů v Evropě a Severní Americe (odstraňování popílku a poléťavého prachu pomocí elektrostatických odlučovačů), přestože se zvyšovaly emise rtuti v rozvíjejících se zemích. Zvýšení spotřeby elektrické energie a populační růst v Asii, Africe a Jižní Americe pokračoval v polovině 90. let 20. století a způsobil celosvětové zvýšení emisí Hg, přestože v rozvinutých zemích se rozšiřovala stále lepší ochrana před únikem emisí z elektráren. Zavádění kontroly emisí v rozvojových zemích v dalších letech vedlo ke stabilizaci emisí rtuti na přelomu 20. a 21. století. V posledních deseti letech setrvává množství

rtuti v mokré depozici přibližně konstantní. Trendům v emisích odpovídají i akumulace rtuti v geochemických archivech s maximálními hodnotami mezi 50. a 80. lety 20. století.

Rozdíly se objevují při srovnávání emisí a depozice rtuti na jednotlivých lokalitách. Například Farmer a kol. (2009) sledují ve skotských rašeliništích od roku 1970 dvojnásobný pokles  $AR_{Hg}$ , ale dokumentovaný pokles emisí ve Velké Británii byl v té době přibližně devítinásobný. Tento rozdíl může být způsoben dálkovým přenosem rtuti atmosférou a zvýšená koncentrace rtuti v rašelině může pocházet ze zdrojů mimo Velkou Británii.

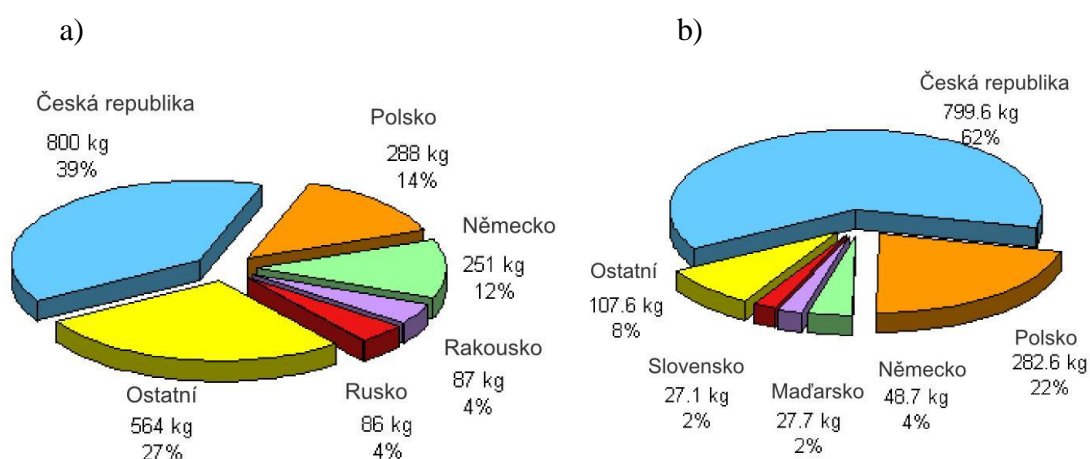
Pro monitorování koncentrace a depozice rtuti existuje několik sítí, většinou na severní polokouli – pro oblasti severního pólu AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme), v Evropě EMEP (European monitoring and evaluation programme; Long Range Transboundary Air Pollution), v USA MDN (Mercury deposition network) nebo v Kanadě CAMNet (Canadian Atmospheric Mercury Measurement Network). V posledním desetiletí je v Evropě a Severní Americe patrný pokles koncentrace rtuti v mokré depozici, který lze vysvětlit celkovým poklesem emisí rtuti. Přímá instrumentální měření suché a mokré depozice rtuti se provádí asi 40 let (Bindler 2003) a nejdelší monitoringy dálkového přenosu kovů probíhají maximálně posledních 15-20 let. Proto se pro posuzování delších časových období používají geochemické archivy.

EMEP vznikl jako panel expertů pro mezinárodní spolupráci na řešení problému dálkového přenosu polutantů ([www.emep.int](http://www.emep.int)) a má za úkol shromažďovat data o emisích, měření kvality vzduchu a modelování atmosférického transportu a depozice (Schröder a kol. 2010). Jedním z výzkumných center v rámci EMEP, jehož součástí je i Česká republika, je MCS-E (Meteorological Synthesizing Centre – East), které bylo založeno v roce 1979. Hlavním úkolem MCS-E je výzkum a modelování dálkového přenosu atmosférického znečištění ve východní Evropě. Dálkový přenos a depozice jsou počítány na základě měření ročních emisí a meteorologických dat a slouží jako podklad pro vytváření map depozice z národních a přeshraničních zdrojů (např. přeshraniční depozice Hg z ČR v roce 2009 - Obr. 10) a map celkové depozice rtuti.



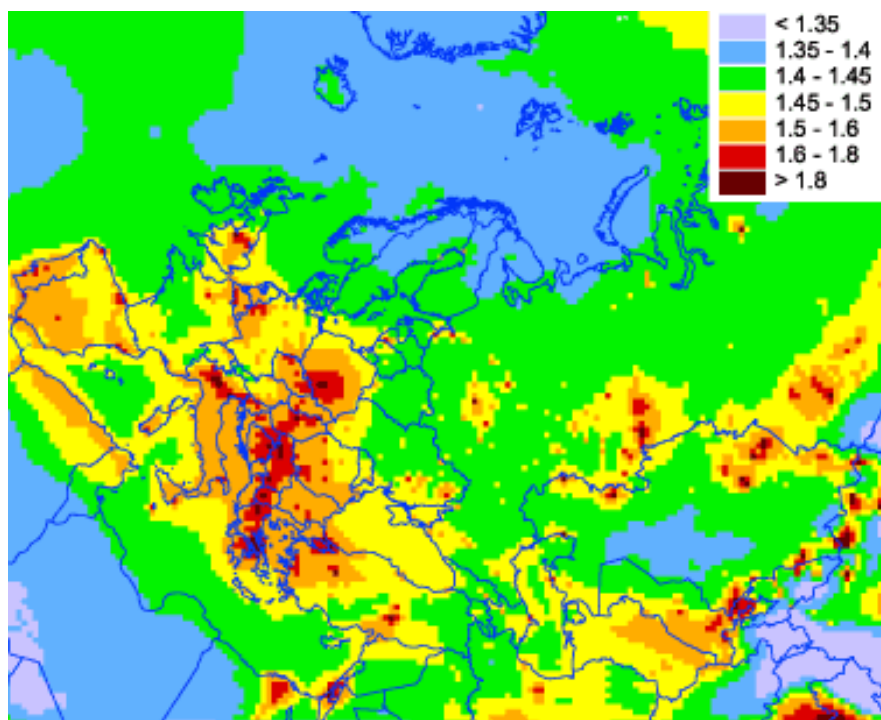
Obr. 10. Přeshraniční depozice Hg z ČR v g/km<sup>2</sup>/rok (www.emep.int).

Například v České republice byly v roce 2009 emise rtuti 4,3 tun, z toho bylo 39% deponováno na území ČR a zbytek byl deponován na území jiných států vlivem dálkového transportu (Obr. 11a). Na našem území bylo deponováno 62% depozice z národních emisí rtuti, zbývající depozice rtuti na našem území byla z přeshraničních zdrojů (Obr. 11b).



Obr. 11. Vliv přeshraničního transportu na depozici Hg; a) rozdělení depozice Hg podle cílového státu, b) rozdělení depozice Hg podle zdrojového státu (www.emep.int).

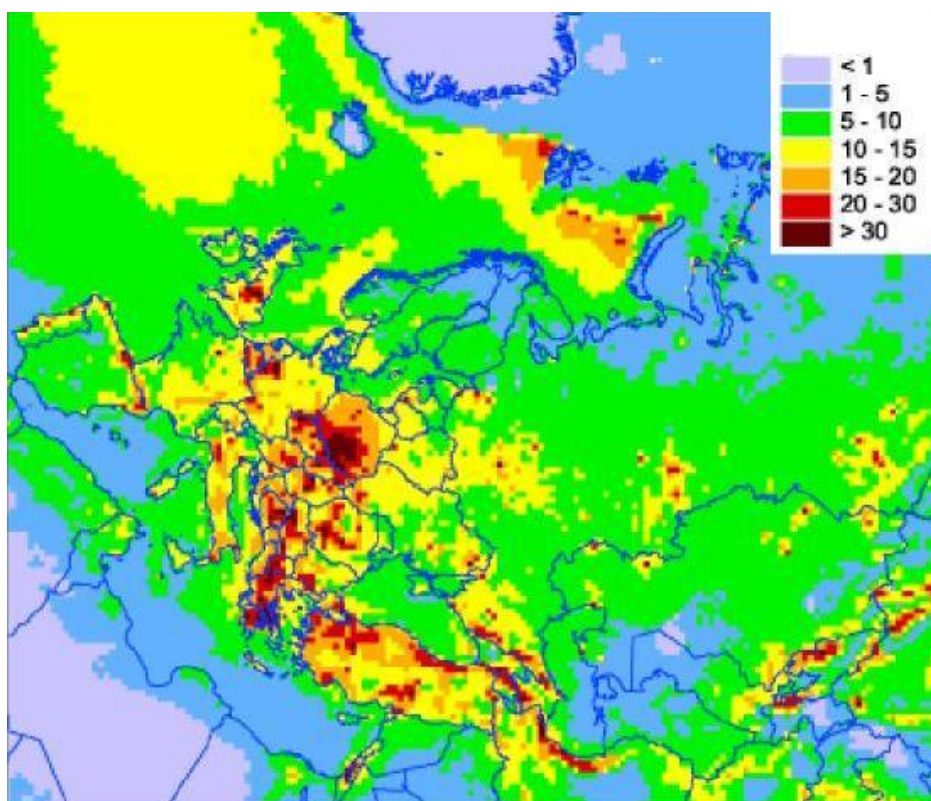
V rámci monitoringu je prováděno měření koncentrace Hg v atmosféře (Obr. 12) a měření mokré depozice Hg a následně je počítán tok Hg, tedy čistá depozice Hg.



Obr. 12. Koncentrace Hg v atmosféře na území Evropy v  $\text{ng/m}^3$  (www.emep.int).

Depozice se na většině území Evropy (mimo polárních oblastí, kde mají na depozici a reemisi rtuti vliv AMDEs) rovná čistému toku rtuti z atmosféry. Depozici na území jednotlivých států neovlivňují jen národní emise, ale i rtuť transportovaná atmosférou na velké vzdálenosti (viz Obr. 10). Hodnoty koncentrace rtuti v mokré depozici, které se měří od 80. let 20. století, v Evropě klesají (www.emep.int), což se shoduje s poklesem emisí způsobeným útlumem průmyslu a odsířením elektráren. Podle dat MCS-E byla celková čistá depozice rtuti na území EMEP v roce 2009 mezi 5 a 30  $\mu\text{g/m}^2/\text{rok}$ , v České republice 20-30  $\mu\text{g/m}^2/\text{rok}$  (Obr. 13, www.emep.int). Recentní hodnoty  $\text{AR}_{\text{Hg}}$  z rašelinných jader odebraných v Evropě byly 17  $\mu\text{g/m}^2/\text{rok}$  (Bindler 2003), 16  $\mu\text{g/m}^2/\text{rok}$  (Shotyk a kol. 2005) nebo 27  $\mu\text{g/m}^2/\text{rok}$  (Farmer a kol. 2009) a pohybují se tedy ve stejném rozsahu, jako měřené hodnoty depozice Hg. Hodnoty akumulace rtuti v rozsahu 40-44  $\mu\text{g/m}^2/\text{rok}$  (Zuna a kol. 2012) a 58-131  $\mu\text{g/m}^2/\text{rok}$  (Ettler a kol. 2008) v recentních částech rašelinišť na území České republiky jsou pravděpodobně ovlivněny zvýšením emisí ve Střední Evropě během posledního desetiletí nebo rozdílnými mechanismy zachytu a setrvání rtuti ve vegetaci a svrchních částech rašelinných profilů.





Obr. 13. Depozice Hg na území Evropy v  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$  (www.emep.int).

Hodnoty depozice rtuti v USA jsou mírně nižší, ale srovnatelné s depozicí rtuti v Evropě. Podle Givelet a kol. (2003) byla  $AR_{\text{Hg}}$  na začátku 90. let  $13 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$  nebo podle Roos-Barraclough a kol. (2006)  $8-13 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ , což se shoduje s měřeními celkové suché i mokré depozice Hg v USA v rozsahu  $3-10 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$  a odhady celkové depozice z měření mokré depozice MDN  $6-13 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ . Tyto výsledky jsou v souladu s hodnotami podle Mast a kol. (2010), kteří vypočítali čistou antropogenní depozici na jednotku povrchu jezera  $12 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$  a s hodnotami  $11,6 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$  rtuti v ledovcovém jádře podle Schustera a kol. (2002). Současná mokrá depozice v USA se pohybuje v řádu  $5-9 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ . Na celkové depozici se pravděpodobně podílí i suchá depozice a geochemické archivy tedy dobře korelují s hodnotami měřené depozice rtuti.

## 6. ZÁVĚR

Ve formě  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}_{(p)}$  je rtuť převážně lokálním polutantem. Rtuť ve formě  $\text{Hg}^0$  však setrvává v atmosféře až rok a její depozice ovlivňuje koncentrace rtuti i v oblastech, kde se nevyskytují významné emisní zdroje. Tisíce let je rtuť z atmosféry deponována do dlouhodobých rezervoárů. Koncentrace rtuti v těchto dlouhodobých rezervoárech - geochemických archivech - poukazuje na zvýšení depozice rtuti vlivem antropogenní činnosti. Protože koncentrace rtuti v rašelině neodpovídá atmosférické depozici přímo, ale je ovlivněna rychlostí růstu povrchové vegetace a tvorby rašeliny, počítá se tzv. rychlost akumulace rtuti v archivu.

Depozice rtuti se podle dat z geochemických archivů znatelně zvyšovala od počátku průmyslové revoluce, tedy od poloviny 19. století. Maximální depozice byla zaznamenána mezi 50. a 80. lety 20. století, kdy bylo produkováno nejvyšší množství emisí rtuti. Od konce minulého století dochází v rozvinutých státech k útlumu průmyslu, což zejména spolu s kontrolou emisí velkých znečišťovatelů (především elektráren) vede ke snížení emisí rtuti. Rozvoj průmyslu v ostatních částech světa ale vede k víceméně stabilní globální koncentraci rtuti v atmosféře v posledních letech.

Recentní trendy koncentrací a akumulací rtuti v geochemických archivech jsou srovnatelné se stávajícími emisemi rtuti. Geochemické archivy včetně rašelinišť jsou tedy spolehlivým ukazatelem trendů atmosférické depozice. Přesné hodnoty koncentrací a z nich počítaných akumulací rtuti jsou však závislé na mnoha faktorech a proto prozatím nelze jednotlivé archivy mezi sebou spolehlivě porovnávat.

Výzkum v oblasti akumulace rtuti v rašelinných archivech by měl být v příštích letech zaměřen na procesy, které ovlivňují míru ukládání a cyklování rtuti, především na vliv vegetace a její pravděpodobně klíčovou roli v těchto systémech.

## 7. POUŽITÁ LITERATURA

- Benoit J.M., Fitzgerald W.F., Damman A.W.H., 1998. The biogeochemistry of an ombrotrophic bog: Evaluation of use as an archive of atmospheric mercury deposition. *Environ. Res.* 78: 118-133.
- Biester H., Martinez-Cortizas A., Birkenstock S., Kilian R., 2003. Effect of peat decomposition and mass loss on historic mercury records in peat bogs from Patagonia. *Environ. Sci. Technol.* 37: 32-39.
- Biester H., Bindler R., Martinez-Cortizas A., Engstrom D.R., 2007. Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environ. Sci. Technol.* 41: 4851-4860.
- Bindler R., 2003. Estimating the natural background atmospheric deposition rate of mercury utilizing ombrotrophic bogs in southern Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 37: 40-46.
- Bindler R., 2006. Mired in the past – looking to the future: Geochemistry of peat and the analysis of past environmental changes. *Global Planet. Change* 53: 209-221.
- Cannon W.F., Dean W.E., Bullock J.H. jr., 2003. Effects of holocene climate change on mercury deposition in Elk lake, Minnesota: the importance of eolian transport in the mercury cycle. *Geology* 2: 187-190.
- De Vleeschouwer F., Chambers F.M., Swindlers G.T., 2010. Coring and sub-sampling of peatlands for paleoenvironmental research. *Mires and Peat* 7: 1-10.
- Ettler V., Navrátil T., Mihaljevič M., Rohovec J., Zuna M., Šebek O., Strnad L., Hojdová M., 2008. Mercury deposition/accumulation rates in the vicinity of lead smelter as recorded by a peat deposit. *Atmos. Environ.* 42: 5968-5977.
- Farmer J.G., Anderson P., Cloy J.M., Graham M.C., MacKenzie A.B., Cook G.T., 2009. Historical accumulation rates of mercury in four Scottish ombrotrophic peat bogs over the past 2000 years. *Sci. Total Environ.* 407: 5578-5588.
- Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., 2005. Geochemistry of mercury in the environment, pp 107-148. In Environmental Geochemistry (ed. B.S. Lollar) Vol. 9 *Treatise on Geochemistry* (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Givelet N., Roos-Barracough F., Shotyk W., 2003. Predominant anthropogenic sources and rates of atmospheric mercury accumulation in southern Ontario recorded by peat cores from three bogs: comparison with natural „background“ values (past 8000 years). *J. Environ. Monit.* 5: 935-949.

- Givelet N., Le Roux G., Cheburkin A., Chen B., Frank J., Goodsite M. E., Kempter H., Krachler M., Noernberg T., Rausch N., Rheinberger S., Roos-Barracough F., Sapkota A., Scholz Ch., Shotyk W., 2004. Suggested protocol for collecting, handling and preparing peat cores and peat samples for physical, chemical, mineralogical and isotopic analyses. *J. Environ. Monit.* 6: 481-492.
- Hojdová M., Navrátil T., Rohovec J., Žák K., Vaněk A., Chrastný V., Bače R., Svoboda M., 2011. Changes in mercury deposition in a mining and smelting region as recorded in tree rings. *Water Air Soil Pollut.* 216: 73-82.
- Lew K., 2009. Understanding the elements of periodic table, Mercury. The Rosen Publishing group, Inc.
- Martínez-Cortizas A., Pontevedra-Pombal X., García-Rodeja E., Nóvoa-Muñoz J.C., Shotyk W., 1999. Mercury in a Spanish peat bog: archive of climate change and atmospheric metal deposition. *Science* 284: 939-942.
- Martínez-Cortizas A., Biester H., Mighall T., Bindler R., 2007. Climate-driven enrichment of pollutants in peatlands. *Biogeosciences* 4: 905-911.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F., Morel F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 3191-3198.
- Mason R.P., 2009. Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle. In: Pirrone N., Mason R.P (eds.). *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere*. Springer Science + Business Media, New York, str. 173-192.
- Mast M.A., Manthorne D.J., Roth D.A., 2010. Historical deposition of mercury and selected trace elements to high-elevation National Parks in the Western U.S. inferred from lake-sediment cores. *Atmos. Environ.* 44: 2577-2586.
- Navrátil T., Hojdová M., Rohovec J., Penížek V., Vařilová Z., 2009. Effect of fire pools of mercury in forest soils, central Europe. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 83: 269-274.
- Nriagu J.O., Pacyna J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333: 134-139.
- Nriagu J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338: 47-49.
- Nriagu J.O., 1996. A history of global metal pollution. *Science* 272: 223-224.
- Outridge P.M., Sanei H., 2010. Does organic matter degradation affect the reconstruction of pre-industrial atmospheric mercury deposition rates from peat cores? — A test of the hypothesis using a permafrost peat deposit in northern Canada. *Int. J. Coal Geol.* 83: 73-81.

- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Steenhuisen F., Wilson S., 2006. Global anthropogenic mercury emissions inventory for 2000. *Atmos. Environ.* 40: 4048-4063.
- Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R.B., Friedli H.R., Leaner J., Mason R., Mukherjee A.B., Stracher G.B., Streets D.G., Telmer K., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.* 2010, 10: 5951–5964.
- Roos-Barracough F., Martinez-Cortizas A., García-Rodeja E., Shotyk W., 2002. A 14 500 year record of accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 202: 435-451.
- Roos-Barracough F., Givelet N., Cheburkin A.K., Shotyk W., Norton S.A., 2006. Use of Br and Se in peat to reconstruct the natural and anthropogenic fluxes of atmospheric Hg: A 10 000-year record from Caribou Bog, Maine. *Environ. Sci. Technol.* 40: 3188-3194.
- Rydberg J., Gälman V., Renberg I., Bindler R., 2008. Assessing the stability of mercury and methylmercury in a varved lake sediment deposit. *Environ. Sci. Technol.* 42: 4391-4396.
- Rydberg J., Karlsson J., Nyman R., Wanhatalo I., Näthe K., Bindler R., 2010. Importance of vegetation type for mercury sequestration in the northern Swedish mire, Rödmosamyran. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74: 7116-7126.
- Selin N.E., Jacob D.J., Park R.J., Yantosca R.M., Strode S., Jaeglé L., Jaffe D., 2007. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *J. Geophys. Res. –Atmos.* 112: 1-14.
- Selin N.E., Jacob D.J., Yantosca R.M., Strode S., Jaeglé L., Sunderland M.E., 2008. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Global Biogeochem. Cy.* 22: 1-13.
- Shotyk W., Goodsite M.E., Roos-Barracough F., Givelet N., Le Roux N., Weiss D., Cheburkin K., Knudsen K., Heimemeier J., Van der Knaap W.O., Norton S.A., Lohse C., 2005. Accumulation rates and predominant Atmospheric sources of natural and anthropogenic Hg and Pb on the Faroe Islands. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69: 1-17.
- Schröder W., Holy M., Pesch R., Harmens H., Ilyin I., Steinnes E., Alber R., Aleksiyenak Y., Blum O., Coskun M., Dam M., De Temmerman L., Frolova M., Frontasyeva M., Migueo L., G., Grodzinska K., Jeran Z., Korzekwa S., Krmar M., Kubin E., Kvietkus K., Leblond S., Liiv S., Magnússon S., Maňková B., Piispanen J., Rühling A., Santamaria J., Spiric Z., Suchara I., Thöni L., Urumov V., Yurukova L., Zechmeister H.G., 2010. Are cadmium, lead and mercury concentrations in mosses across Europe primarily determined by atmospheric deposition of these metals? *J. Soils Sediments* 10: 1572-1584.

Schuster P.F., Krabbenhoft D.P., Naftz D.L., Dewayne Cecil L., Olson M.L., Dewild J.F., Susong D.D., Green J.R., Abbott M.L., 2002. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: A glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2303-2310.

Siwik E.I.H., Campbell L., Mierle G., 2010. Distribution and trends of mercury in deciduous tree cores. *Environ. Pollut.* 158: 2067-2073.

Smith-Downey N.V., Sunderland E.M., Jacob D.J., 2010. Anthropogenic impacts on global storage and emissions of mercury from terrestrial soils: Insights from a new global model. *J. Geophys. Res.* 115: 1-11.

UNEP, 2002. *Global mercury assessment*. UNEP Chemicals, Geneva 2002.

VanLoon G., Duffy S., 2011. *Environmental chemistry: A global perspective*. Oxford University Press, 512 str.

Zaccone C., Santoro A., Coccozza C., Terzano R., Shotyk W., Miano T.M., 2009. Comparison of Hg concentrations in ombrotrophic peat and corresponding humic acids, and implications for the use of bogs as archives of atmospheric Hg deposition. *Geoderma* 148: 399-404.

Zuna M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M., 2012. Mercury accumulation in peatbogs at Czech sites with contrasting pollution histories. *Sci. Total. Environ.* 424: 322-330.

[www.doeni.gov.uk/niea/biodiversity/habitats-2/peatlands/about\\_peatlands/global\\_peatland.htm](http://www.doeni.gov.uk/niea/biodiversity/habitats-2/peatlands/about_peatlands/global_peatland.htm), 1.1.2012

[www.emep.int](http://www.emep.int), 30.3.2012

[www.msceast.org](http://www.msceast.org), 1.3.2012

[www.nadp.sws.uiuc.edu](http://www.nadp.sws.uiuc.edu), 2.4.2012

[www.reach.cz](http://www.reach.cz), 1.1.2012